

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-293867  
 (43)Date of publication of application : 05.12.1990

---

(51)Int.CI.

G03G 9/09  
 G03G 13/01  
 G03G 15/01

---

(21)Application number : 01-114212

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 09.05.1989

(72)Inventor : KAMITAKI TAKAAKI

---

**(54) IMAGE FORMING METHOD**

**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To prevent the accompanying turning of a sheet by using a fixing device where a paper ejecting direction is close to a pressure roller than the vertical direction of a line connecting the centers of a fixing roller and the pressure roller.

**CONSTITUTION:** The fixing unit to be used here is such that the paper ejecting direction at the time of feeding blank paper is close to the pressure roller than the vertical direction of the line connecting the centers of the fixing roller and the pressure roller. As for methods for setting the paper ejecting direction close to the pressure roller, for example, the hardness of the pressure roller is set to be higher than the fixing roller, and the diameter of the fixing roller is set to be larger than the pressure roller, etc. Moreover, a heating device is fitted to not only the fixing roller but also the pressure roller. The accompanying turning can be less here than where the heating device is fitted to only the fixing roller.

---

**LEGAL STATUS**

---

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2000 Japan Patent Office

④日本国特許庁 (JP)		①特許出願公開	
②公開特許公報 (A) 平2-293867			
③Int.Cl. G 03 G 9/09 13/01 15/01	識別記号	序内整理番号	④公開 平成2年(1990)12月5日
		J 6777-2H 6777-2H 7144-2H	G 03 G 9/08 361 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全15頁)
⑤発明の名称 画像形成方法 ⑥特 願 平1-114212 ⑦出 願 平1(1989)5月9日 ⑧発明者 上池 隆晃 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 ⑨出願人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 ⑩代理人 弁理士 豊田 善雄 外1名			

## 明 稹 書

## 1. 発明の名称

画像形成方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) マゼンタトナー、シアントナー、イエロートナーの3色、又は前記3色トナー及び黒色トナーを有する現像剤で多色電子写真法によりフルカラートナー画像を形成し、

各トナーにおいて、該マゼンタトナーは、マゼンタ用着色顔料及び接着樹脂とは異なる樹脂で処理されたマゼンタ用顔料を含有した樹脂粒子及び運動向上剤を有するトナーであり、

該シアントナーは、シアン用着色顔料を含有した樹脂粒子及び運動向上剤を有するトナーであり、

該イエロートナーは、イエロー用着色顔料を有した樹脂粒子及び運動向上剤を有するトナーであり、

該黒色トナーは、マゼンタ用着色顔料、シアン用着色顔料及びイエロー用着色顔料から選ばれる。

少なくとも2種類以上の顔料又はカーボンブラックを含有した樹脂及び運動向上剤を有するトナーであり、

該フルカラートナー画像を転写紙へ転写し、定着ローラー及び加圧ローラーが、その芯金上にゴム状弹性体層を有した熱ローラー一定着装置であり、かつ、熱感方向が、定着ローラーと加圧ローラーの中心を結ぶ線の垂直方向より加圧ローラー側になる様にした定着装置を用いて転写紙上のフルカラートナー画像を定着することを特徴とする画像形成方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子写真用トナーに関し、とりわけ、定着ローラーの耐久性を著しく高めた画像形成方法に関する。

## 〔従来の技術〕

従来、電子写真法としては本國特許第2297691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭63-24748号公報に記載されている如く多段の方法が知られているが、一般には光導電性樹脂を利用

成し、次いで該複像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱あるいは圧力等により定着し複写物を得るものである。

また、電気的潜像をトナーを用いて可視化する現像方法も従々知られている。

例えば、米国特許第2871083号明細書に記載されている四気ブッシュ法、同2810552号明細書に記載されているカスケード現像法及び特開昭52-13370号記載のシャンピングーラシ現像法、液体現像法等多種の現像法が知られている。これらの現像法等に用いられるトナーとしては、従来、天然或いは合成樹脂中に染料、顔料を分散させた現像粉末が使用されている。更に、第3物質を種々の目的で添加した現像液粉末を使用することも知られている。

近年、白一黒複写機からフルカラー複写機への展開が急速になされつつあり、2色カラー複写機やデジタル化したフルカラー複写機の発売も市場では行われつつある。

や難が必要である。

また、トナー層の下層にある異なる色調のトナー層を妨げない透明性を有し、色再現性の高いカラートナーでなければならぬ。

これらを満足しうるカラートナーとして、本出願人等は特開昭50-62442号公報、特開昭51-144125号公報、特開昭53-57256号公報で新規なカラートナー用接着剤と着色剤の組合せを開示してきた。

これら記載のカラートナーは、かなりのシャープメント性を有しており、定着時完全溶融に近い状態までトナー形状が変化し、好みの光沢性及び色再現性が得られる。しかし、耐オフセット性は未だ十分とは言えない。

定着ローラーには大別して、シリコンゴムローラーとテフロンコート系ローラーがあるが特にシリコンゴムローラーを定着ローラーとして用いる場合、塑型用オイル塗布如何によらず、繰り返し使用による本質的なシリコンゴム表面の塑型性の低下ゆえに、高溫オフセットが発生し易くなる。

## 特開平2-293867 (2)

フルカラー電子写真法によるカラー画像形成は、一般と3原色であるイエロー、マゼンタ、シアンの3色のカラートナー又はそれに黑色を加えた4色を用いて全ての色の再現を行うものである。

その一般的な方法は、先ず原稿からの光をトナーの色と棕色の関係にある色分離光透過フィルターを通して光導電層上に静電潜像を形成する。次いで現像、転写工程を経てトナーは支持体に保持される。次いで前述の工程を順次複数回行い、レジストレーションを合せつつ、同一支持体上にトナーは重ね合せられ、ただ一回のみの定着によって最終のフルカラー画像が得られる。

このような、複数回の現像を行い、定着工程として同一支持体上に色の異なる数種のトナー層の重ね合せを必要とするカラー電子写真法では、カラートナーが持つべき定着特性極めて重要な要素である。

すなわち、定着したカラートナーは、トナー粒子による反射を出来る限り抑え、適度の光沢性

シリコンゴムローラーにおいて、使用開始初期は、ローラー表面の平滑性や滑り性のゆえ、ある程度の塑型性は維持され得る。しかし、カラー画像のように画像面積が大きく支持体上のトナー保持層も、白黒複写図像に比べて格段に多いカラーフィルムを現写し続けると、徐々にローラーの塑型性は低下する。この塑型性の悪化のスピードは、白黒複写の数倍に達する。このことにより、僅か数千～数万枚後にローラー表面にトナーの破片や粒状の付着物が形成され、あるいは、熱ローラー通過時画像面のトナー上層部がはぎ取られる、いわゆる高溫オフセットが発生する。

一方、テフロンコート系ローラーは、一般に耐久性は良好であるが、トナーを圧力で遮断し易く、従って、コピー画像に於て静電力を低下させたり、地脚汚れを目立たせたりする欠点がある。これらの欠点を改良する為に、ゴムの上に200～1000μのPEA（バーフルオロアルコキシ樹脂）チューブを被覆したもの（特公昭54-43740号公報）がある。これらのローラーを用いた場合、ト

ナーの圧展によるコピー画像の解像力低下は改良される。

しかし、一般にチフロンコート系ローラーを定着ローラーに用いる場合、加圧ローラーには、例えば芯金外周面を比較的早いゴム等の弹性材質で被覆したものが使用されている。

この場合、第1回に示したのとは逆に、定着ローラーと加圧ローラーの中心を結ぶ線の垂直方向より定着された後に定着ローラーから拂拭される方向が、定着ローラー側になっている。

この為、定着された画像は、定着ローラーと加圧ローラーが接触しているニップ部を通り過ぎても定着ローラーに引きずられ、いわゆる“つれまわり”現象を起こし、オフセットが発生する。これを防止する為に、供用の分離ツメを付ける方法もあるが、この分離ツメは定着ローラーに接触しており、従って、傷をつけたり、画像面にスジ跡を残したりする為、特に画像面積の広い写真等のフルカラーの複写に於ては画質を著しく低下させることになる。

クンスが認知していかなければならず、従って、定着特性や色再現性に於ても各色バランスのとれたものでなければならない。

原則的には色の3原色であるイエロー、マゼンタ、シアンの3色があれば、複色混合法によって殆ど全ての色を再現することが可能のはずであり、それゆえ現在市場のフルカラー複写機は3原色のカラートナーを組合わせて用いる構成となっている。これにより理想的にはあらゆる色をあらゆる濃度範囲を実現できるはずであるが、現実的にはトナーの分光反射特性、トナーの重ね合せ定着時の溶色性、彩度の低下等未だ改善すべき点を有している。

3色の重ね合せで四色を得る場合は、前述のように單色カーラーよりもさらに3倍のトナー層が転写面上に形成されることになり、さらに附オフセット性に対し困難を要する。

しかしに本発明者は、カラートナーの改良と定着装置の改良を相補完する形で数々研究を進め、以下のことを把症した。

### 特開平2-293867(3)

この問題を解決或いは程度すべく色々の方策が、定着部及びトナーで試みられているが未だ十分な解決はされているとはいえない。

定着器としては、表面耐熱性の優れた材料を用いる。或いはオイルをローラーに塗布する等の工夫がなされ、現在商品化されている複写機の熱ローラ定着器は何らかの形でオイル塗布を行っているのが殆どである。ところが、耐熱性を増すための多量のオイル塗布は、シートのオイル汚れ、コスト増等の好ましくない問題を引き起こしている。

又トナーとしては、耐熱性を増す為に加熱時に十分溶解するような低分子量のポリエチレンワックスを添加する方法も行われているが、オフセット防止には効果がある反面多量の含有はカラートナーのOHP画像の透明性を損なうこと、耐電特性が不安定になる、耐久性が低下する等の悪影響も認められ、十分なものとはいえない。

また、特にカラー複写特有の問題として、最低3色のカラートナー、好ましくは4色のカラーバ

即ち、カラートナー用として顔料系着色剤を用いると、定着ローラーの汚染は顔料系着色剤を用いたものに比べ、著しく減少する。従って、定着ローラーの耐久性も改良されることになる。しかし、顔料系着色剤のみを使用した場合、特にマゼンタトナーについては、得られた画像は彩度の落ちた色再現性の悪いものとなる。

マゼンタトナーと定着性について本出願人は特開昭62-15555～1号に於て、ローダミン系の顔料性顔料を単独又は顔料と共に用いることにより、ローダミン系油性染料よりもシリコンゴム定着ローラーへの染着オフセットを著しく改良することが可能であることを示した。

しかし、本発明者らの詳細なる検討結果、ローダミン系顔料性顔料の単独使用については、これが水に溶解し易い塩を形成している為、耐電特性に劣り、湿度や温度等の環境の影響を大きく受けることを把握した。

また、顔料-染料併用系では、彩度をあげることは可能であるが、併用系であるが故の欠点を有

している。

それは、用いる染料と顔料の親和性が悪いため、分散工程中結着樹脂中で相互が反発し合い色調の均一化が難しい。また、それぞれの染顔料の結着樹脂への相溶性が一様でないため、両者が同時に同一の分散状態にはならず、顔料が分散不良を起こしているから、言いは、分散時間が長くなり過ぎたことによる染料の分散が発生し易くなる。この様に着色剤が偏在したものトナーとして用いると、電子写真としての電荷特性に劣り、カブリの原因やトナーの機内飛散による汚染、さらにはOHP 複数の透光性をも低下させることになることも把握した。

また特開昭62-15593～1号の実施例で、荷電樹脂剤としてフェノール樹脂を用い、着色剤にこのローダミン系塩基性染料と顔料との併用系を掲げシリコンゴムローラーへの染着オフセットが全く発生しないことを示した。

しかし、これも前述した様に、着色剤の分散が悪く、電荷特性に劣るトナーは喪失し易い性質を

特開平2-293867(4)

有し、特に現像時にトナーがキャリアの周囲に付着して、トナーと共にキャリアも現像されるいわゆる“キャリア引き”といわれる現象が発生する。

そこで、本発明者らが個別検討を行い、顔料・染料併用系に於て、結着樹脂とは異なる樹脂で処理した染料を用いることにより、染料のマイクレーションを防止し、色再現性が良好で定着特性も良好なカラートナーを発明するに至った。

これは以下の理由によるものと推察される。

予め結着樹脂とは異なる樹脂にて処理した染料を、顔料及び結着樹脂等と混載してトナーを構成する場合と、顔料、染料、染料処理用樹脂及び結着樹脂を一度に混載してトナーを得る場合とは、着色剤の分散状態が全く異なる。これは、明瞭ではないが、染料処理用樹脂と染料間との作用が、顔料や結着樹脂の存在によって異なると考えられる。

このことにより、前述した様に顔料・染料併用系でかつフェノール樹脂を含有していても、分散

の悪いものは、“キャリア引き”等の現象が起き、このキャリアが定着液を通過する間に、特にシリコンゴムローラーの場合、ゴムにキャリアが埋め込まれ、結果的には定着ローラーの寿命を短くすることになる。

従って、染料を予め結着樹脂とは異なる樹脂で処理するのとそうでないのとは、トナーにした場合その性質が全く異なるものである。

さらに、本発明者らは定着ローラー及び加圧ローラーからなる定着装置に於て、白紙を通したときにその精耕方向が、定着ローラーと加圧ローラーの中心を結ぶ線の垂直方向より加圧ローラー側になる様にすることにより、定着画像の定着ローラーによる“つれまわり”を防止することができることを知見した。

この定着装置と前記カラートナーを用いることにより、色再現性が良好なる複写画像が得られ、定着ローラーの耐久性を飛躍的に延ばすことが可能であることを把握した。

〔発明が解決しようとする課題〕

前述の問題点に鑑み、本発明の目的は、フルカラー複写において、良好な定着性及び混色性を示すカラートナーによる画像形成方法を提供することにある。

また別の目的は、十分な摩擦帶電性を持ったカラートナーによる画像形成方法を提供することにある。

また別の目的は、画像品質を著しく高める光沢性の高いカラートナーによる画像形成方法を提供することにある。

また別の目的は、繰り返し複写によっても、キャリアスペントしにくい耐久性に優れたカラートナーによる画像形成方法を提供することにある。

また別の目的は、高湿オフセットが十分に防止され、定着可能温度域の広い画像形成方法を提供することにある。

また別の目的は、繰り返しの定着通紙によっても耐オフセット性が維持される画像形成方法を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段及び作用】

本発明の特徴とするところは、マゼンタトナー、シアントナー、イエロートナーの3色、又はこの3色トナー及び黒色トナーを有する現像部で多色電子写真法によりフルカラートナー画像を形成し、

各トナーにおいて、該マゼンタトナーは、マゼンタ用着色顔料及び結着樹脂とは異なる樹脂で処理されたマゼンタ用染料を含有した樹脂粒子及び流動向上剤を有するトナーであり、

該シアントナーは、銅シアン用着色顔料を含有した樹脂粒子及び流動向上剤を有するトナーであり、

該イエロートナーは、イエロー用着色顔料を含有した樹脂粒子及び流動向上剤を有するトナーであり、

該黒色トナーは、マゼンタ用着色顔料、シアン用着色顔料及びイエロー用着色顔料から選ばれる少なくとも2種類以上の顔料又はカーボンブラックを含有したポリエスチル樹脂及び流動向上剤を

特開平2-293867(5)

有するトナーであり、

該フルカラー画像を転写紙へ転写し、定着ローラー及び加圧ローラーが、その芯金上にゴム状弹性体層を有した熱ローラー・定着装置であり、かつ、白紙を通したときにその接紙方向が、定着ローラーと加圧ローラーの中心を結ぶ線の垂直方向より加圧ローラー側になる様にした定着装置を用いて転写紙上のフルカラートナー画像を定着する画像形成方法にある。

本発明に用いられる持着樹脂としては、ステレン系樹脂、ポリエスチル、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリウレタン、ポリアミド、シリコーン樹脂、エボキシ樹脂、ポリビニルブチラール、フェノール樹脂、キシレン樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックス、等が単独或いは混合して使用される。

好みしい結着樹脂としては、ステレン系樹脂、ポリエスチル樹脂が挙げられる。

ステレン系樹脂としては、重合性モノマーとして例えは、ステレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチ

ルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -フェニルスチレン、 $\beta$ -エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 $\beta$ - $\alpha$ -ブチルスチレン、 $\beta$ -tert-ブチルスチレン、 $\beta$ - $\alpha$ -ヘキシルスチレン、 $\beta$ - $\alpha$ -オクチルスチレン、 $\beta$ - $\alpha$ -ノニルスチレン、 $\beta$ - $\alpha$ -デシルスチレン、 $\beta$ - $\alpha$ -ドデシルスチレン、 $\beta$ -メトキシスチレン、 $\beta$ -クロロスチレン、3,4-ジクロロスチレン、 $\beta$ -ニトロスチレン、 $\alpha$ -ニトロスチレン、 $\beta$ -ニトロスチレン等のスチレン誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のエチレン及び不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソブレン等の不飽和ジオレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等のビニルエスチル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 $\beta$ -ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 $\alpha$ -オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェ

ニル等の $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エスチル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 $\beta$ -ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 $\alpha$ -オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エスチル類；マレイン酸、マレイン酸ヘーフェスチル、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソブチルケトン等のビニルケトン類；N-ビニルビロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルイソドール、N-ビニルビロリドン等のN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体；アクロレイン類等を1種又は2種以上使用して重合させたものが用いられる。

本発明の実施上特に好みしいステレン系樹脂と

しては、ステレンとアクリル酸エステル類又は $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類との共重合体が挙げられる。

これは、これらのモノマーで得られたステレン系樹脂が、フルカラートナー用結着樹脂として用いた場合、褪色性が良好で耐オフセット性に優れているからである。

さらに、定容性に優れたステレン系樹脂を得るには、樹脂中のステレン量が 60~95 mol%、好ましくは 60~90 mol% が望ましい。

ポリエスチル樹脂の組成は、以下の通りである。

ポリエステル樹脂全成分中 45~55 mol% がアルコール成分であり、55~46 mol% が酸成分である。

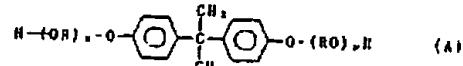
アルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール

また、全酸成分中 50 mol% 以上を含む 2 種のカルボン酸としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸等のベンゼンジカルボン酸類又はその無水物；こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸等のアルキルジカルボン酸類又はその無水物またさらに、炭素数 8~18 のアルキル基で置換されたこはく酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸又はその無水物等が挙げられ、又、3 種以上のカルボン酸としては、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸やその無水物等が挙げられる。

本発明の実施上特に好ましいポリエステル樹脂のアルコール成分としては、前記(1)式で示されるビスフェノール誘導体であり、酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸又はその無水物；こはく酸、 $\alpha$ -ドセニルコハク酸又はその無水物、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等のジカルボン酸類、トリメタット酸

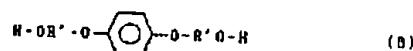
特開平2-293867 (6)

ル、ナオベンチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、水素化ビスフェノールA、又(A)式で表わされるビスフェノール誘導体。



(式中 R はエチレン又はプロピレン基であり、  
 $\alpha$ 、 $\gamma$  はそれぞれ 1 以上の整数であり、かつ、  
 $\alpha + \gamma$  の平均値は 2 ~ 10 である。)

又(6)式で示されるジオニル質



式中 R' 为  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  又或  $-\text{CH}_2-\text{CH}-$  又或

グリセリン、ソルビット、ソルビタン等の多価アルコール類が挙げられる。

又はその無水物のトリカルボン酸類が挙げられる。

これは、これらの酸、アルコールで得られたポリエスチル樹脂がシャープな溶融特性を示し、フルカラー用及び熱ローラー定着用トナーとして混色性が良好で、耐オフセット性に優れているからである。

さらに、ここで得られたポリエステル樹脂のガラス転移温度は、50～75℃好ましくは55～65℃、さらに数平均分子量は1,500～7,000好ましくは2,000～5,000、重量平均分子量は6,000～150,000好ましくは10,000～100,000であることが望ましい。

またその酸値は、90以下好ましくは50以下。OH値は、50以下好ましくは30以下であることが望ましい。これは、分子鎖の末端基数が増えると、トナーにしたとき、トナーの帶電特性に於て環境依存性が大きくなる為である。

本発明に用いられるマゼンタ用着色顔料としては、どのような顔料でも本発明に使用することができる。

## 特開平2-293867(7)

料との併用によって密度の高いマゼンタ色を出すことができ、さらに他着色剤と混合して深みのある黒色を呈する顔料としては、次のようなものが挙げられる。C.I.ビグメントレッド1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 39, 40, 41, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 163, 202, 26, 207, 209, C.I.ビグメントバイオレット19, C.I.バットレッド1, 2, 10, 13, 15, 23, 29, 35等が挙げられる。

本発明に用いられるマゼンタ用染料としては、どのような染料でも本発明に使用できるが、顔料との併用によってその色を鮮明にしさらにマゼンタ色に近いものとして、以下のものが挙げられる。

C.I.ソルベントレッド1, 3, 8, 23, 24, 25, 27, 30, 49, 81, 82, 83, 84, 100, 109, 121, C.I.ディスバースレッド9, C.I.ソルベントバイ

オレット8, 13, 14, 21, 27, C.I.ディスバースバイオレット1等の油溶染料、C.I.ペーシックレッド1, 2, 9, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 22, 23, 24, 27, 29, 32, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, C.I.ペーシックバイオレット1, 3, 7, 10, 14, 15, 21, 25, 26, 27, 28等の樹脂性染料が挙げられる。

本発明に用いられる樹脂としては、結着樹脂とは異なりさらには結着樹脂中にて分散するものであれどどの様な樹脂でも使用できるが、例えば次の様なものが挙げられる。

ポリクロルスチレン、ステレン-*P*-クロロスチレン共重合体、ステレン-マレイン酸共重合体、ステレン-フマル酸共重合体、ステレン-アクリル酸メチル共重合体、ステレン-アクリル酸エチル共重合体、ステレン-アクリル酸ブチル共重合体、ステレン-アクリル酸オクチル共重合体、ステレン-メタクリル酸メチル共重合体、ステレン-メタクリル酸エチル共重合体、ステレン-2エチルヘキシ

ル共重合体、ステレン-*ロ*クロルメタクリル酸メチル共重合体、ステレン-ビニルメチルエーテル共重合体、ステレン-ビニルメチルケトン共重合体、ステレン-マレイン酸-メタクリル酸メチル三元共重合体等のステレン系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレンやステレン等をグラフトさせた変性ポリエチレンや変性ポリプロピレン、ポリエステル、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルチラール樹脂、塩素化パラフィン等が挙げられる。

これらの染料、顔料及び処理用樹脂の中でも好みの組み合わせとして、染料では、C.I.ソルベントレッド23, 24, 25, 27, 30, 49, 109, C.I.ディスバースバイオレット1等の油溶染料が挙げられ、顔料としては、C.I.ビグメントレッド13, 16, 18, 22, 23, 38, 81, 122, 123, 202, 206, 207, 209, C.I.バットレッド1, 2, 29, C.I.ビグメントバイオレット19等が挙げられる。染料処理用樹脂では、ステレン-アクリル酸メチル共重合

体、ステレン-アクリル酸エチル共重合体、ステレン-アクリル酸ブチル共重合体、ステレン-メタクリル酸メチル共重合体、ステレン-メタクリル酸エチル共重合体、ステレン-メタクリル酸ブチル共重合体、ステレン-マレイン酸-メタクリル酸メチル三元共重合体、ステレン-マレイン酸-2-エチルヘキシル三元共重合体等のステレン系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンやステレン、アクリル酸等をグラフトさせた変性ポリエチレンや変性ポリプロピレン、ポリエステル、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。

処理用樹脂は、トナー結着樹脂中に分散させる為、結着樹脂と同程度又はそれ以下の溶解粘度を有するものが分散良好となる。

そのためには処理用樹脂の数平均分子量が300～50,000、好ましくは500～50,000で、重合平均分子量が1,000～100,000、好ましくは1,500～90,000であることが望ましい。また、ポリエチレンやポリプロピレン等分子量測定用溶液に溶解しにくいものは粘度による平均分子量が

300 ~ 10,000、好ましくは 600 ~ 50,000 であることが望ましい。

本発明に於ける染料及び顔料を樹脂で処理する方法としては、

(1) 染料又は顔料と樹脂を二本ロールミル、パンパリーミキサー、ニーダー、三本ロールミル等により混融混練させる方法。

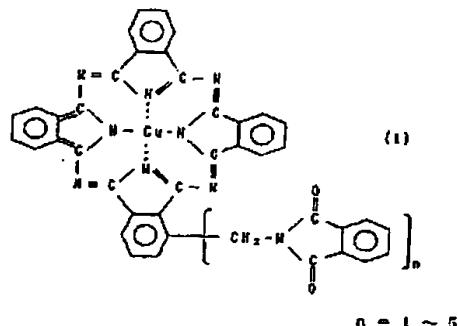
(2) 樹脂を適当な溶媒に溶解し、そこに、染料又は顔料を溶解又は分散させた後に溶媒を除去、乾燥する方法。

等が挙げられる。

(3) また、重合反応を阻害しない染料又は顔料を用いる場合は、重合時に染料を分散させて得る方法も可能である。

本発明に用いるシアン用着色顔料としては、C.I. ピグメントブルー 2, 3, 15, 16, 17, C.I. バットブルー 6, C.I. アシッドブルー 45 又は (1) 式で示される構造を有するフタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を 1 ~ 5 個置換した銅フタロシアニン顔料等である。

特開平2-293867 (8)



本発明に用いるイエロー用着色顔料としては、C.I. ピグメントイエロー 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 20, 65, 73, 83, C.I. パクトイエロー 1, 2, 10 等が挙げられる。

その含有量としては、OHP フィルムの透過程性に対し敏感に反映するイエロートナーについては、結着樹脂 100 重量部に対して 12 重量部以下であ

り、好ましくは 0.5 ~ 7 重量部が望ましい。

12 重量部を超えると、イエローの混合色であるグリーン、レッド、又、图像としては人間の肌色の再現性に劣る。

その他のマゼンタ、シアンのカラートナーについては、結着樹脂 100 重量部に対しては 16 重量部以下、より好ましくは 0.1 ~ 9 重量部が望ましい。

特に 3 色以上の着色剤を併用して用いる着色トナーについては 20 重量部以上の総着色剤量の増加はキャリアへのスペント化を生じ易くなるのみではなく、着色剤がトナー表面に多く露出することによるトナーのドラム吸着や、定着性の不安も増加させる。従って、着色剤の量は結着樹脂 100 重量部に対して 9 ~ 15 重量部が好ましい。

黒色トナーを形成するための好ましい着色剤の配合割合は、イエロー用着色顔料、マゼンタ用着色顔料及びシアン用着色顔料の比が 1 : 1.5 ~ 2.5 : 0.5 ~ 1.5 が好ましい。

本発明に使用されるカーボンブラックの粒径

は、50 ~ 70  $\mu$  であり、好ましくは 50 ~ 60  $\mu$  である。粒径が 50  $\mu$  未満のカーボンブラックを含有したトナーは、色度が黄味に移行し、鮮烈な品色を得られないばかりでなく、カーボンブラックの分散が非常に困難となりトナー表面に露出するカーボンブラックが不均一となる。そのため、流动性向上剤の付着性が悪化し、捺印性の著しい低下をもたらし良好な摩擦帶電量が得られず、結果としてカブリやトナー飛散の原因となる。また、粒径が 70  $\mu$  を超える場合は、カーボンブラックの墨色度が低く、鮮烈な墨色を呈する图像は得られない。

また、このカーボンブラックの吸油量は、50 ~ 100cc/100g であり、好ましくは 60 ~ 80cc/100g である。吸油量が 100cc/100g を超えると、カーボンブラックのストラクチャーが長くなり、導電性が増加するとともにトナーの摩擦帶電量が低下し、カブリや飛散の原因となる。また吸油量が 50cc/100g 未満であると、高画像濃度が得られない。

樹脂中に含有される該カーボンブラックは、結着樹脂100重量部に対して1.1～10.0重量部、好ましくは3.0～8.0重量部である。カーボンブラック含有量が1.1重量部未満であると、高周波焼成が得られず、ベタ部一様性が低下し、10.0重量部を超えると、十分な摩擦電圧が得られない。

上記カーボンブラックの物理測定において、粒径は走査電子顕微鏡写真的粒子径を直接選別的にカウントすることにより測定した。

又、吸油量の測定法については後記した。

本発明に係るトナーには、負荷電特性を安定化するため、荷電剤助剤を配合することも好ましい。その際トナーの色調に影響を与えない白色または淡色の負荷電性助剤が好ましい。負荷電制御剤としては例えばアルキル置換ナリチル酸の金属錯体（例えば、ジーターシャリーブチルナリチル酸のクロム錯体または亜鉛錯体）の如き有機金属錯体が挙げられる。負荷電制御剤をトナーに配合する場合には、結着樹脂100重量部に対して

### 特開平2-293867(9)

0.1～10重量部、好ましくは0.5～8重量部添加するのが良い。

以上前述した材料を用いて得たマゼンタトナー、シアントナー、イエロートナー、黒色トナーの分級品（後述するシリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン等の流動向上剤を有しない着色剤含有樹脂粒子）の粒度分布は、複写機供品質から体積平均粒径が4.0～10.0μm、好ましくは6.0～14.0μm、体積平均分布の5.01μm以下が50%以下、好ましくは40%以下であり、体積平均分布の10.1μm以上が9%以下、好ましくは5%以下であることが望ましい。

本発明に用いられる流動向上剤としては、着色剤含有樹脂粒子に混加することにより、流動性が添加前後を比較すると増加し得るものであれば、どのようなものでも使用可能である。

例えばフッ素系樹脂粉末、すなわちフッ化ビニリデン樹脂末、ポリテトラフルオロエチレン樹脂末等；又は潤滑性金属塩、すなわちスチアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉄

等；又は金属化物、すなわち酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛粉末等；又は成粉末シリカ、すなわち湿式製法シリカ、乾式製法シリカ、それらシリカにシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコンオイル等により表面処理を施した処理シリカ等がある。

好ましい流動向上剤としては、ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成された微粉体であり、いわゆる乾式法シリカ又はヒュームドシリカと称されるもので、従来公知の技術によって製造されるものである。例えば四塩化ケイ素ガスの酸水素焰における熱分解酸化反応を利用してするもので、甚便となる反応式は次の様なものである。



又、好ましい流動向上剤としては、上記製造工程と同様にして得られる酸化アルミニウム、酸化チタンが挙げられる。

その粒径は平均の一次粒径として、0.001～2μmの範囲内である事が望ましく、特に好ましくは、0.002～0.2μmの範囲内の微粉体を使用する

のが良い。

本発明に用いられるケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成された市販のシリカ等粉体としては、例えば以下の様な西品名で市販されているものがある。

#### AEROSIL

（日本エアロジル社）

100
200
300
380
TT800
MOX10
MOX 60
COK 84

#### Ca-O-SiL

（CABOT Co. 社）

W- 5
WS- 7
WS-75
RS- 5
ER- 5

#### Wacker HDK H 20

（WACKER-CHEMIE GMBH社）

W15
W10E
T10

特開平2-293867 (10)

D-C Fine Silica  
(ダクコーニング Co. 社)

740

Fresol  
(Fresol 社)

さらには、該ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成されたシリカ微粉体に媒水化処理した処理シリカ微粉体を用いることがより好ましい。該処理シリカ微粉体において、メタノール滴定試験によって測定された媒水化度が30~80の範囲の値を示すようにシリカ微粉体を処理したものが特に好ましい。

媒水化方法としては、シリカ微粉体と反応、あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物等で化学的に処理することによって付与される。

好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成されたシリカ微粉体を有機ケイ素化合物で処理する。

その様な有機ケイ素化合物の例は、ヘキサメチルクシラサン、トリメチルシラン、トリメチルク

ロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ブロムメチルジメチルクロルシラン、マークロエチルトリクロルシラン、マークロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルウメチルクロルシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルクシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン及び1分子当たり3から12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ1個宛のSiに結合した水酸基を有するジメチルポリシロキサン等がある。これらは1種あるいは2種以上の化合物で用いられる。

その処理シリカ微粉体の粒径としては0.003~

0.1 μmの範囲のものを使用することが好ましい。市販品としては、タラノックス-500(タルコ社)、AEROSIL R-912(日本エアロジル社)等がある。

着色剤含有樹脂粒子への添加量としては、該樹脂粒子100重量部に対して0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部である。0.01重量部未満では、流动性向上に効果はなく、10重量部を超えると、カブリや文字にじみ、樹内細胞を妨害する。

本発明に用いられる定着装置としては、白紙を通してときに、その供給方向が、定着ローラーと加圧ローラーの中心を結ぶ線の垂直方向より加圧ローラー側になる様にすれば、本発明に用いることが可能である。

供紙方向を加圧ローラー側になる様にする方法としては、例えば、

① 加圧ローラーの硬度を定着ローラー硬度より高くする。(この加圧ローラー硬度を高くる方法としては、(i) 石墨につける弾性体の

硬度を定着ローラーのものより高くしたものを用いる方法、(ii) 定着ローラーと同じ弾性体を用いる場合、定着ローラーの弾性体層厚さより薄くすることにより、ローラーとして硬いものにする方法とがある。)

② 定着ローラーの径を加圧ローラー径より大きくする。

等が挙げられる。

さらに、加熱装置を定着ローラー側だけではなく、加圧ローラー側にも取り付けることにより、定着ローラー側だけに取り付けた場合よりも“つれまわり”を著しく減少することが可能である。

これらの方法を取り入れた定着装置として、例えば定着ローラーとして弾性体がシリコンゴム又はRTV又はLTV单層のローラー又は定着オイルによるゴムの膨脹を少なくする為、下層にRTV層を設け、定着オイルとのねれをよくする為に上層にRTV又はLTV層を設けた二層構造のものが挙げられ、そのゴム硬度(JIS-K)が30~70度、(二層

の場合は二層合わせたときの）、好みしくは35～40度であり、層厚さは0.5～5mm、好みしくは1.0～2.5mmであり、加圧ローラーとしては硬度40度以上、好みしくは50度以上のものでシリコングム系でもファッジゴム系でもテフロンコート系であってもかまわない。

又、定着ローラーとして、耐溶着オイル性や耐摩耗性の向上を目的として、シリコングム・ファッジゴム系、シリコングム又はファッジゴム・テフロンコート系等の二層構造を有するものやシリコングム又はファッジゴム・テフロンコート・シリコングム等の三層構造を有するものを用いてもかまわないが、この場合も前記した硬度範囲に入ることが肝要である。

定着ローラー径としては、複写機の小型化が要求されている為、あまり大きくできない。又、定着ローラー径を小さくすると、ニップが十分にとれない為、トナーが十分に融解せず、從って混色性が悪くなったり、混色性を上げる為に定着温度を高めねばならなくなる。従って、定着ロー

本発明に於ては、高速液体クロマトグラフィー（日本分光社製 JASCO TAI-202AR-VI HPLC systems）にて測定した。カラムは、東洋ソーダ工業社製 TSK gel-5000、-3000、-4000、-5000 を用い、溶媒は THF を用いた。Detectorは、昭和電工社製 Shodex KIS-E-51 であり、測定条件は、Flow rate が 1.0 ml/min、カラム温度 40°C、inj vol. 1.0 ml で行った。

試料の分子量は、試料の有する分子量分布を数種の单分散ポリスチレン標準試料により作製した校正線の対数値とカウント数との関係から算出した。

被測定物成形用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、Pressure Chemical Co. 製或いは東洋ソーダ工業社製の分子量が  $6 \times 10^3$ 、 $2.1 \times 10^4$ 、 $4 \times 10^4$ 、 $1.75 \times 10^5$ 、 $5.1 \times 10^5$ 、 $1.1 \times 10^6$ 、 $3.1 \times 10^6$ 、 $8.8 \times 10^6$ 、 $2 \times 10^7$ 、 $4.48 \times 10^7$  のものを用い、少なくとも 10 点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。

### (3) 硬度分布測定

### 特開平2-293867 (11)

ラー及び加圧ローラー径としては、40～60mm が適当である。

以下に、本発明に於ける各測定法について述べる。

#### (1) ガラス転移温度 $T_g$ の測定

本発明に於ては、示差熱分析測定装置（DSC 測定装置）、DSC-7（バーキンエルマー社製）を用い測定する。

測定試料は 5～20mg、好みしくは 10mg を精密に秤量する。

これをアルミバン中に入れ、リフクレンスとして空のアルミバンを用い、測定温度範囲 30°C～100°C の間で、昇温速度 10°C/min で常温常压下で測定を行う。

この昇温過程で、温度 40～100°C の範囲におけるメインピークの吸热ピークが得られる。

このときの吸热ピークが出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を本発明に於けるガラス転移温度  $T_g$  とする。

#### (2) 分子量分布の測定

測定装置としては、コールター・カウンター TA-4 型（コールター社製）を用い、個数平均分布、体積平均分布を出力するインターフェイス（日野機器製）及び CX-1 パーソナルコンピュータ（キヤノン製）を接続し電解液は 1 級塩化ナトリウムを用いて 1% NaCl 水溶液を調製する。

測定法としては、前記電解水溶液 100～150ml 中に分散剤として界面活性剤、好みしくはアクリルベンゼンスルホン酸塩を 0.1～5mg 加え、さらに測定試料を 0.5～50mg 加える。

試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約 1～3 分間分散処理を行い、前記コールター・カウンター TA-4 型により、アバチャーとして 100 μm アバチャーを用いて 2～10 μm の粒子の粒径分布を測定して体積平均分布、個数平均分布を求める。

これら求めた体積平均分布、個数平均分布より、体積平均粒径、個数平均粒径、個数平均分布の 5.0 μm 以下、体積平均分布の 20.0 μm 以上の各値を得る。

#### (4) 吸油量 (OBP 法) の測定

特開平2-293867(12)

吸油量の測定は、ASTM法D 1414-79に準拠して行う。

アソートメーターのコックを操作し、自動ピュレット系統に気泡が残らない様に完全にDPP(ジブチルフタレイト)を満たし、装置の各部元を次の条件にする。

- ① スプリング張力 2.68kg/cm
- ② ローター回転数 125 rpm
- ③ トルク用リミットスイッチの目盛 5
- ④ ダンバーパルプ 0.150
- ⑤ DPPの滴下速度 4 ml/min

DPPの滴下速度を実測により調整したのち、アソートメーター混合室に一定量の乾燥試料を入れ、ピュレットカウンターを0点に合わせ、スイッチを自動にして滴下を開始する。トルクが設定点(この場合5)になるとリミットスイッチが作動して滴下が自動的に停止し、その時のピュレットカウンターの目盛(V)を読み、次式によって吸油量を算出する。

$$OA = \frac{V}{W} \times 100$$

OA: 吸油量 (ml/100g)

V: 終点(リミットスイッチ作動点)までに用いたDPPの使用量 (ml)

W: 乾燥試料の重量 (g)

## 【実施例】

以下に実施例をもって本発明を詳細に説明する。

## 【実施例】

プロポキシ化ビスフェノールとフタル酸を結合して得られたポリエスチル樹脂( $M_n = 3,000$ ,  $M_w = 21,000$ ,  $T_g = 57^\circ\text{C}$ , 膨張率 = 12, OH値 = 23)100重量部に対して、下記第1表の处方量の着色剤及び荷電剤を用いてフルカラートナーを得た。

(以下余白)

第1表 (フルカラートナーの处方量)

トナー	着色剤	添加量 (ml)	荷電剤	添加量 (ml)
トナー	C.1.ビグメントレッド103 C.1.ソルベントレッド109 レンーアクリル酸-ブチル共重合 体(重合率15,000, Mn=30,000, $T_g=50^\circ\text{C}$ )で1:1の割合で処理 したもの	4.0	1.5 含クロム有機樹脂 4.0	
マゼンタ	構造式(I)で示されるフタロシア ニン酸鉄( $n = 2$ )	5.0	合クロム有機樹脂 4.0	
イエロー	C.1.ビグメントイエロー6	1.0	合クロム有機樹脂 4.0	
青色	C.1.ビグメントイエロー6 C.1.ビグメントレッド21 C.1.ビグメントブルー2	2 1.5 1.5	含クロム有機樹脂 4.0	

その製造方法は、マスター・バッチ法で行った。先ず、ポリエスチル樹脂と前記着色剤量の6倍量のものを3本ロールミルで溶融混練し、冷却後ハンマー・ミルにて1mm以下に粗粉砕し、マスター・バッチ用着色樹脂を得た。次いで、前記所定量になる様にポリエスチル樹脂、荷電剤及びマスター・バッチ用着色樹脂を秤量し、ヘンシェルミキサーにより予備混合した。この後、3本ロールミルで溶融混練し、冷却後ハンマー・ミルを用いて約1~2mm程度に粗粉砕し、次いで、エアジェット方式による微粉砕機で20μm以下の粒径に微粉砕した。さらに、得られた微粉砕物を分级して、第2表に示した粒度分布に調整した。

これらの各分級品に流動向上剤として、ヘキサメチルジシタツンで処理したシリカ微粉末を各分級品100重量部に0.5重量部、酸化アルミニウム微粉末を0.2重量部、を外添添加し、フルカラートナーとした。

(以下余白)

第2表(各トナー分級品の粒度分布)

トナー	体積平均粒径 04 $\mu$ m	個数平均分布 5.04 $\mu$ m 以下 %	体積平均分布 20.2 $\mu$ m 以上 %
マゼンタ	6.08	28.9	0
シアン	7.75	33.0	0
イエロー	8.41	26.5	0
黒色	6.25	27.1	0

キヤリアとしては、ステレンーアクリル酸2-エチルヘキシル-メタクリル酸メチル(共重合重量比50:20:30)を0.5重量%コーティングしたCu-Zn-Fe系フェライトキャリア(平均粒径42 $\mu$ m:250メッシュバス100メッシュオン82重量%)を用い、各色トナー濃度が5重量%になるよう充填剤を調整した。

これらの充填剤及びトナーを用いて、キヤノン型フルカラー複写機CLC-1で画出し試験を行った。足着ローラーとしては、RTV/テフロンコート(イフ化エチレン樹脂)/RTV三層のもので、オ

特開平2-293867(13)

ム層厚3.0mm、硬度45度、足着ローラー径40mmのものを用い、加圧ローラーとしては、フッ素ゴム系ローラーで、硬度55度、層厚1mm、径が40mmのものを用いた。また、加熱装置は加圧ローラー側にも取り付けた。また、白紙選紙ナストでは、その供紙方向は、加圧ローラー側になった。

図出し試験の結果、フルカラーモードで2万枚の用印後でも足着ローラーへのオフセットは全くなく、カブリのないオリジナルカラーチャートを忠実に再現するフルカラー画像が得られた。

#### 実施例2

ステレンとアクリル酸n-ブチルを混合して得られたステレン系樹脂(貢率=16,000,貢率=42,000, Tg=59°C)100重量部に対して、下記第3表の処方量の着色剤及び荷電剤潤滑剤を用い、実施例1と同様に行い、第4表に示した粒度分布のフルカラートナー分級品を得た。

(以下余白)

第3表(フルカラートナーの処方量)

トナー	着色剤 C.I.ビグメントレッド205 C.I.ベンシックバイオレット10を 1:1の割合で処理したもの	荷電剤潤滑剤 C.I.ビグメントイエロー7 C.I.ビグメントイエロー7 カーボンブラックA 黒	添加量 (部)	添加量 (kg)
マゼンタ	4.0	4.0	1.1	全クロム有機顔料 6.0
シアン	6.0	6.0	1.3	全クロム有機顔料 4.0
イエロー	7.3	7.3	0.7	全クロム有機顔料 4.0
黒	4.5	4.5	0.5	全クロム有機顔料 4.0

第4表(各トナー分級品の粒度分布)

トナー	体積平均粒径 04 $\mu$ m	個数平均分布 5.04 $\mu$ m 以下 %	体積平均分布 20.2 $\mu$ m 以上 %
マゼンタ	12.80	6.0	1.3
シアン	13.02	6.7	2.2
イエロー	11.62	7.3	0.7
黒色	12.25	7.0	0.5

推動向上剤としてヘキサメチルジシラザンで処理したシリカ微粉末をトナー分級品100重量部に対して0.3重量部外感燃加し、フルカラー用トナーとした。

キヤリアは、ビニリデンフルオライド-テトラフルオロエチレン共重合体(共重合重量比さ:2)とステレンーアクリル2-エチルヘキシル-メタクリル酸メチル(共重合比45:10:35)を50:50の重量比率で0.6重量%コーティングしたCu-Zn-Fe系フェライトキャリア(平均粒径44 $\mu$ m:250メッシュバス100メッシュオン91.0重量%)

特開平2-293867 (14)

を用い、各色トナー濃度が9質量%になるよう現像剤を調製した。

これらの現像剤及びトナーを用いて、実施例1と同様の定着装置を用いてキヤノン型フルカラー複写機CLC-1で画出し試験を行った。

その結果、フルカラーモードで2.0万枚の印刷後でも、定着ローラーへのオフセットはなく、カブリのないオリジナルカラーチャートを忠実に再現するフルカラー画像が得られた。

#### 実施例3

定着ローラーは、シリコンゴム(HTV) - シリコンゴム(HTV)の二層構造のもので、層厚2.0mm、硬度60度、ローラー径60mmのものを用い、加圧ローラーとしては、シリコンゴム(HTV) - フッ素ゴム二層構造のもので、層厚1.3mm、硬度65度、ローラー径60mmのものを用いた。加熱装置は加圧ローラー側にも取り付けた。この定着装置を用いた白紙通紙テストでは、その接紙方向は、加圧ローラー側になつた。この定着装置をキヤノン型フルカラー複写機CLC-1に取り付け、実施例2のトナー及び現像剤を用いて画出し試験を行った。

CLC-1に取り付け、実施例1のトナー及び現像剤を用いて画出し試験を行った。

その結果、フルカラーモードで1.5万枚の印刷後でも定着ローラーへのオフセットは全くなくカブリのないオリジナルカラーチャートを忠実に再現するフルカラー画像が得られた。

#### 実施例4

定着ローラーは、HTV/HTVシリコンゴム二層のもので、層厚1.5mm、硬度65度、ローラー径60mmのものを用い、加圧ローラーとしては、シリコンゴム(HTV) - フッ素ゴム二層構造のもので、層厚1.3mm、硬度65度、ローラー径60mmのものを用いた。加熱装置は、加圧ローラー側にも取り付けた。この定着装置を用いた白紙通紙テストでは、その接紙方向は、加圧ローラー側になつた。この定着装置をキヤノン型フルカラー複写機CLC-1に取り付け、実施例2のトナー及び現像剤を用いて画出し試験を行った。

その結果、フルカラーモードで3.5万枚の印刷後でも定着ローラーへのオフセットは全くなく、

カブリのないオリジナルカラーチャートを忠実に再現するフルカラー画像が得られた。

#### 比較例1

マゼンタトナー用着色剤として、C.I.ソルベントレッド25を1.5質量%用いた以外は、実施例1と同様にして、マゼンタトナー一分級品を調製した(体積平均粒径7.91μm、個数平均分布5.04μm以下33.1%、体積平均分布20.2μm以上0.0%)。他色については、実施例1で用いたものを使用した。

この後は実施例1と同様にして、画出し試験を行った。

その結果、フルカラーモードで8千枚の印刷後、定着ローラーへマゼンタトナーだけがオフセットしていることが分かった。

#### 比較例2

定着ローラーとして、フッ素ゴム - テフロンコート(4フッ化エチレン - フロロアルコキシエチレン共重合体樹脂)二層のもので、硬度70度、層厚0.5mm、ローラー径60mmのものを用い、加

圧ローラーとしては、シリコンゴム(HTV)一層のもので、硬度50度、層厚5.0mm、ローラー径60mmのものを用いた。加熱装置は、定着ローラー側のみに取り付けた。この定着装置を用いた白紙通紙テストでは、その接紙方向は、定着ローラー側になつた。

この定着装置をキヤノン型フルカラー複写機CLC-1に取り付け、実施例1のトナー及び現像剤を用いて画出し試験を行った。

その結果、画出し1枚目から画像が定着ローラーに巻き付く、いわゆる“オフセットジャム”が発生し、印刷テストはできなかつた。

#### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明の画像形成方法により、画出し試験、例えば3.5万枚の印刷後でも、オフセットは発生せず、カブリのないオリジナルカラーチャートを忠実に再現するフルカラー画像を得ることができる。

また、複写機内のトナーの輸送性は良好で、安定した画像濃度が得られ、カブリ、トナー飛散も

特開平2-203867 (15)

殆どない良好な画像を得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の特徴を説明するため、定着ローラーと加圧ローラーの中心線を結ぶ線の垂直方向より挿紙される方向が、加圧ローラー側になっているものを示したものである。

出願人 キヤノン株式会社

代理人 藤田昌雄

タツミヨシ

第1図

